Wykład 15

Parę słów o mechanice statystycznej gazów niedoskonałych i cieczy

Mechanika statystyczna gazów niedoskonałych – teoria współczynników wirialnych

$$Q = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \cdots \int e^{-\beta H} d\mathbf{p}_1 \ldots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N$$

$\beta = 1/k_B T$

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{N} \left(p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2 \right) + U\left(x_1, y_1, \ldots, z_N\right)$$

$$Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} Z_N$$

$$Z_N = \int \cdots \int e^{-U_N / k_B T} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \ldots d\mathbf{r}_N$$

Z_N: całka konfiguracyjna układu złożonego z N identycznych cząstek.

Wirialne równanie stanu gazu

$$\frac{p}{k_B T} = \rho + B_2(T)\rho^2 + B_3(T)\rho^3 + \ldots$$

$\rho = N/V$ - gęstość

Dane dla gazowego argonu

p(atm)	$p/\rho k_B T$						
	1	+	$B_2\rho$	+	$B_3\rho^2$	$+\ldots$	reszta
1	1	–	0.00064	+	0.00000	$+\ldots$	$(+0.00000)$
10	1	–	0.00648	+	0.00020	$+\ldots$	(-0.00007)
100	1	–	0.06754	+	0.02127	$+\ldots$	(-0.00036)
1000	1	–	0.38404	+	0.68788	$+\ldots$	$(+0.37232)$

$$\Xi(V,T,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Q(N,V,T)\lambda^N \qquad \lambda = e^{\beta\mu}$$

$$\beta = 1/k_B T$$

$$\Xi(V,T,\mu) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} Q(N,V,T)\lambda^N$$

$$pV = k_B T \ln \Xi$$

$$N = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}\right)_{V,T} = \lambda\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda}\right)_{V,T} \xrightarrow[\lambda \to 0]{} \lambda Q_1$$

$$\rho = \frac{N}{V} \xrightarrow[\lambda \to 0]{} \frac{\lambda Q_1}{V} = z$$

$$\Xi(V,T,\mu) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{Z_N(V,T)}{N!} z^N$$

$$Z_N = N!\left(\frac{V}{Q_1}\right)^N Q_N \qquad z = \lambda Q_1 / V$$

$$p = \frac{k_B T}{V} \ln \Xi = k_B T \sum_{j=1}^{\infty} b_j z^j$$

$z = \lambda Q_1 / V$

$Z_N = N!(V/Q_1)^N Q_N$

$$b_1 = (1!V)^{-1} Z_1 = 1$$

$$b_2 = (2!V)^{-1} \left(Z_2 - Z_1^2 \right)$$

$$b_3 = (3!V)^{-1} \left(Z_3 - 3 Z_2 Z_1 + 2 Z_1^3 \right)$$

$$b_4 = (4!V)^{-1} \left(Z_4 - 4 Z_3 Z_1 - 3 Z_2^2 + 12 Z_2 Z_1^2 - 6 Z_1^4 \right)$$

$$\ldots$$

Współczynniki b_i są współczynnikami rozwinięcia $\ln \Xi$ a przez to i ciśnienia w *szereg kumulantowy* względem z.

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{\lambda}{V} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{V,T} = \frac{z}{V} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} \right)_{V,T} = \frac{z}{k_B T} \left(\frac{\partial p}{\partial z} \right)_{V,T}$$

$$\rho = \sum_{j=1}^{\infty} j b_j z^{j-1}$$

$\lambda = e^{\beta \mu}$

$z = \lambda Q_1 / V$

$$\frac{p}{k_B T} = \rho + B_2(T)\rho^2 + B_3(T)\rho^3 + \ldots$$

$Z_N = N!(V/Q_1)^N Q_N$

$$B_2(T) = -b_2 = -(2!V)\left(Z_2 - Z_1^2\right)$$

$$B_3(T) = 4b_2^2 - 2b_3 = -\frac{1}{3V^2}\left[V\left(Z_3 - 3Z_2 Z_1 + 2Z_1^3\right) - 3\left(Z_2 - Z_1^2\right)^2\right]$$

Granica klasyczna

$$Q_1(V,T) = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^3 V = \frac{V}{\Lambda^3}$$

$$Q_N(V,T) = \frac{Z_N}{N!\Lambda^{3N}} = \frac{1}{N!}\left(\frac{Q_1}{V}\right)^N Z_N$$

$$Z_1 = \int d\mathbf{r}_1 = V$$

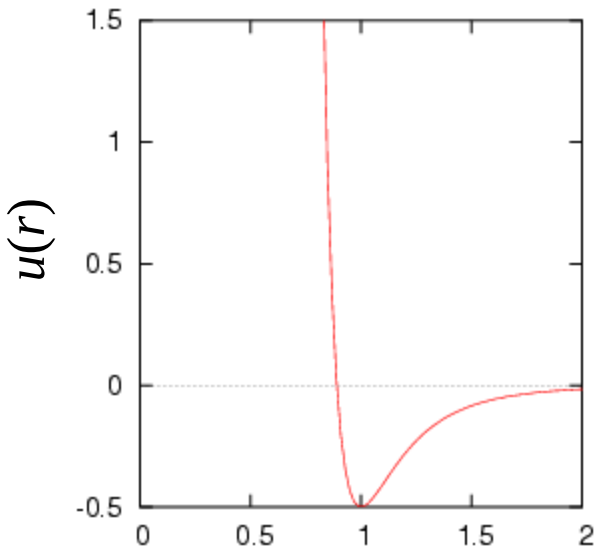
$$Z_2 = \int\int e^{-U_2/k_B T} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$Z_3 = \int\int\int e^{-U_3/k_B T} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3$$

$$B_2(T) = -b_2 = -(2!V)(Z_2 - Z_1^2)$$

$$= -\frac{1}{2V}\int [\exp(-\beta u(\mathbf{r}_{12})) - 1] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$= -\frac{1}{2V}\int d\mathbf{r}_1 \int [\exp(-\beta u(\mathbf{r}_{12})) - 1] d\mathbf{r}_2$$



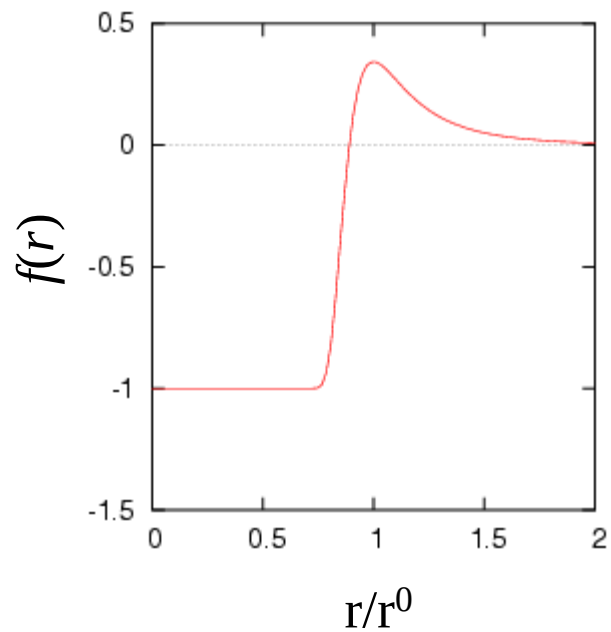
Jeżeli w układzie działają siły centralne, czyli $u(\mathbf{r}_{ij})=u(r_{ij})$

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^\infty [\exp(-\beta u(r)) - 1] r^2 dr$$

$$= -2\pi \int_0^\infty f(r) r^2 dr$$

$$f(r) = e^{-\beta u(r)} - 1$$

$Z_N = N!(V/Q_1)^N Q_N$



$$U_3(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_3) \approx u(r_{12}) + u(r_{13}) + u(r_{23})$$

$$6Vb_3 = Z_3 - 3Z_2Z_1 + 2Z_1^3$$

$$Z_3 = \int\int\int e^{-\beta[u(r_{12})+u(r_{13})+u(r_{23})]} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3$$

$$= \int\int\int (1+f_{12})(1+f_{13})(1+f_{23}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3$$

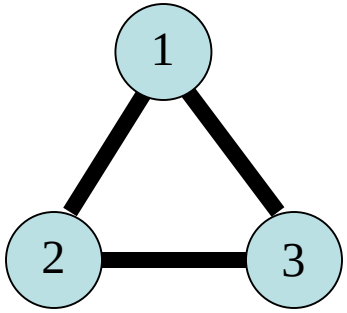
$$Z_1 = V$$

$$Z_1Z_2 = V\int\int (f_{12}+1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = V\int\int (f_{13}+1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_3 = V\int\int (f_{23}+1) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3$$

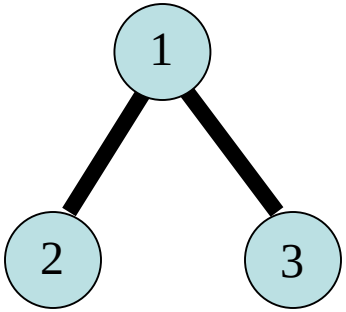
$$6Vb_3 = \int\int\int (f_{12}f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3$$

$$B_3(T) = -\frac{1}{3V}\left(6Vb_3 - 12Vb_2^2\right) = -\frac{1}{3V}\int\int\int f_{12}f_{13}f_{23} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3$$

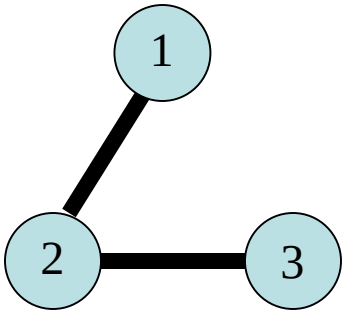
f_{12}



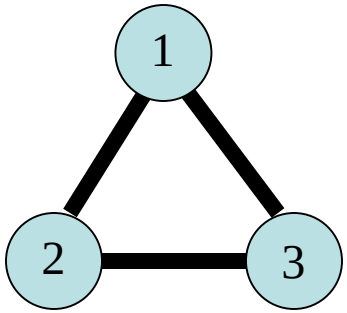
$f_{12}f_{13}f_{23}$



$f_{12}f_{13}$



$f_{12}f_{23}$



$f_{13}f_{23}$

Ogólnie

$$B_{j+1} = -\frac{j}{j+1}\beta_j$$

$$\beta_j = \frac{1}{j!V}\int\cdots\int S'_{1,2,\ldots,j+1}\, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \ldots d\mathbf{r}_{j+1}$$

S'_{12} =

S'_{123} =

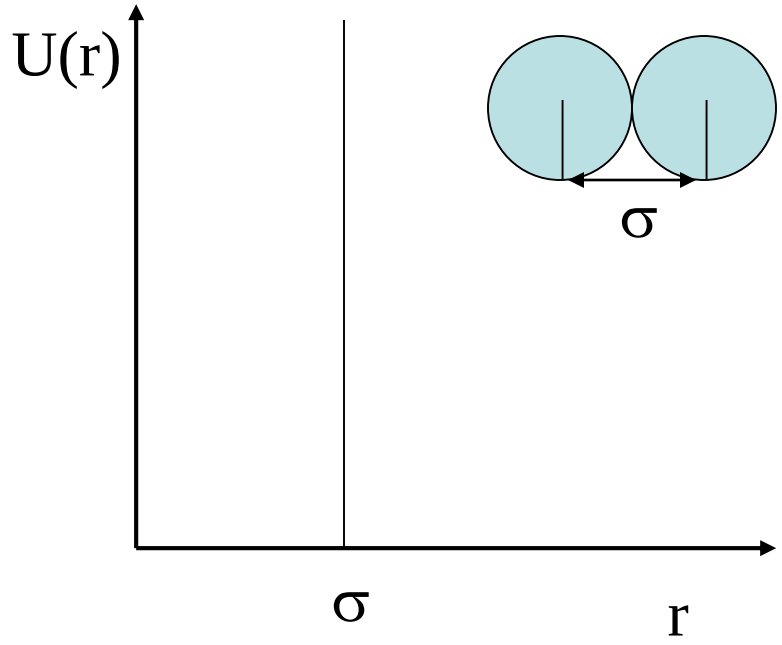
S'_{1234} = 3 + 6 +

Diagramy występujące w wyrażeniach na S' posiadają takie połączenia, że po usunięciu jednego z wierzchołków i połączeń z nim pozostałe wierzchołki są połączone.

Drugi współczynnik wirialny dla prostych potencjałów

Potencjał twardych kul

$$U(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r \geq \sigma \end{cases}$$

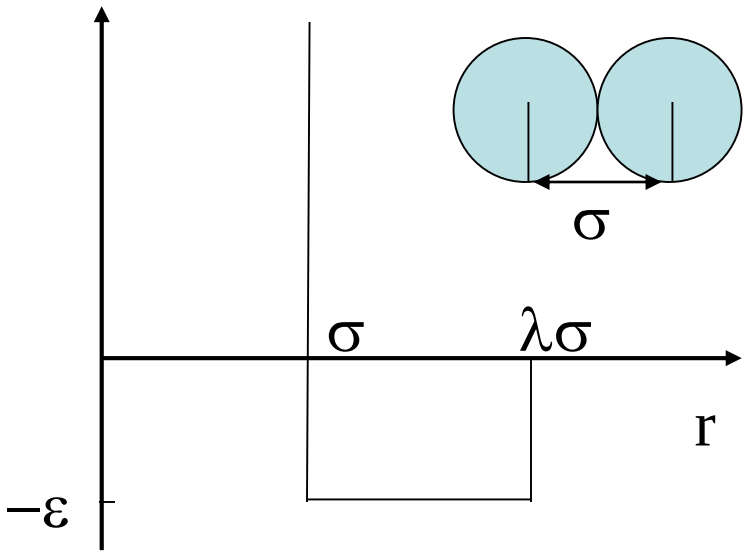


$$B_2(T) = -2\pi \int_0^\infty \left[\exp\left(-\beta u(r)\right) - 1\right] r^2 dr$$

$$= -2\pi \int_0^\sigma (0-1) r^2 dr + \int_\sigma^\infty 0 r^2 dr = \frac{2}{3}\pi\sigma^3 = 4V$$

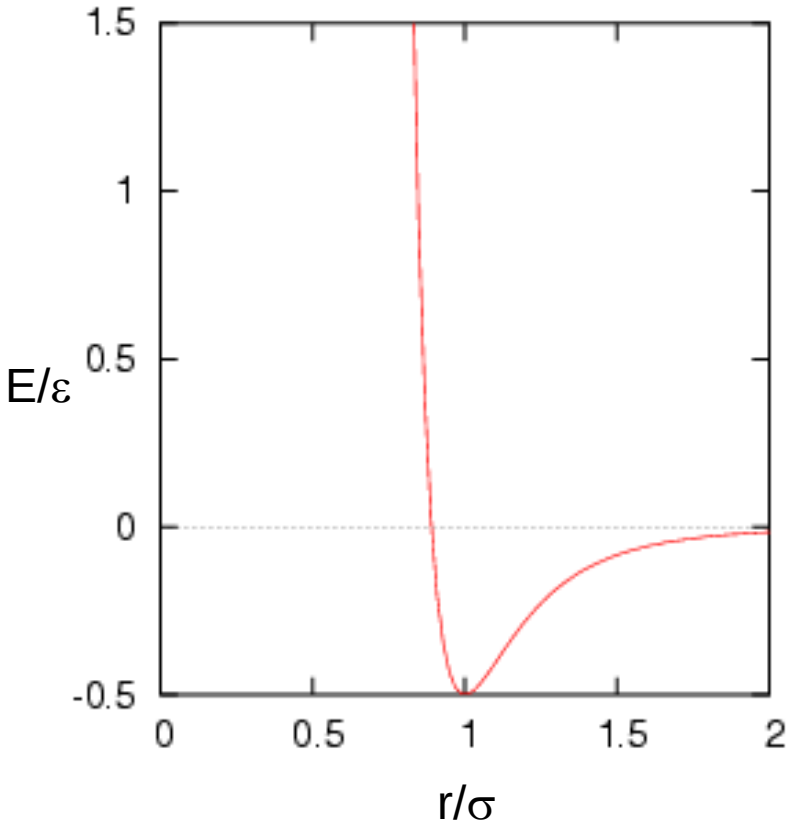
Potencjał “prostokątnej studni”

$$U(r)=\begin{cases}\infty & r<\sigma\\ -\varepsilon & \sigma\le r<\lambda\sigma\\ 0 & r\ge\lambda\sigma\end{cases}$$



$$B_2(T)=b_0\left[1-\left(\lambda^3-1\right)\left(e^{\beta\varepsilon}-1\right)\right]$$

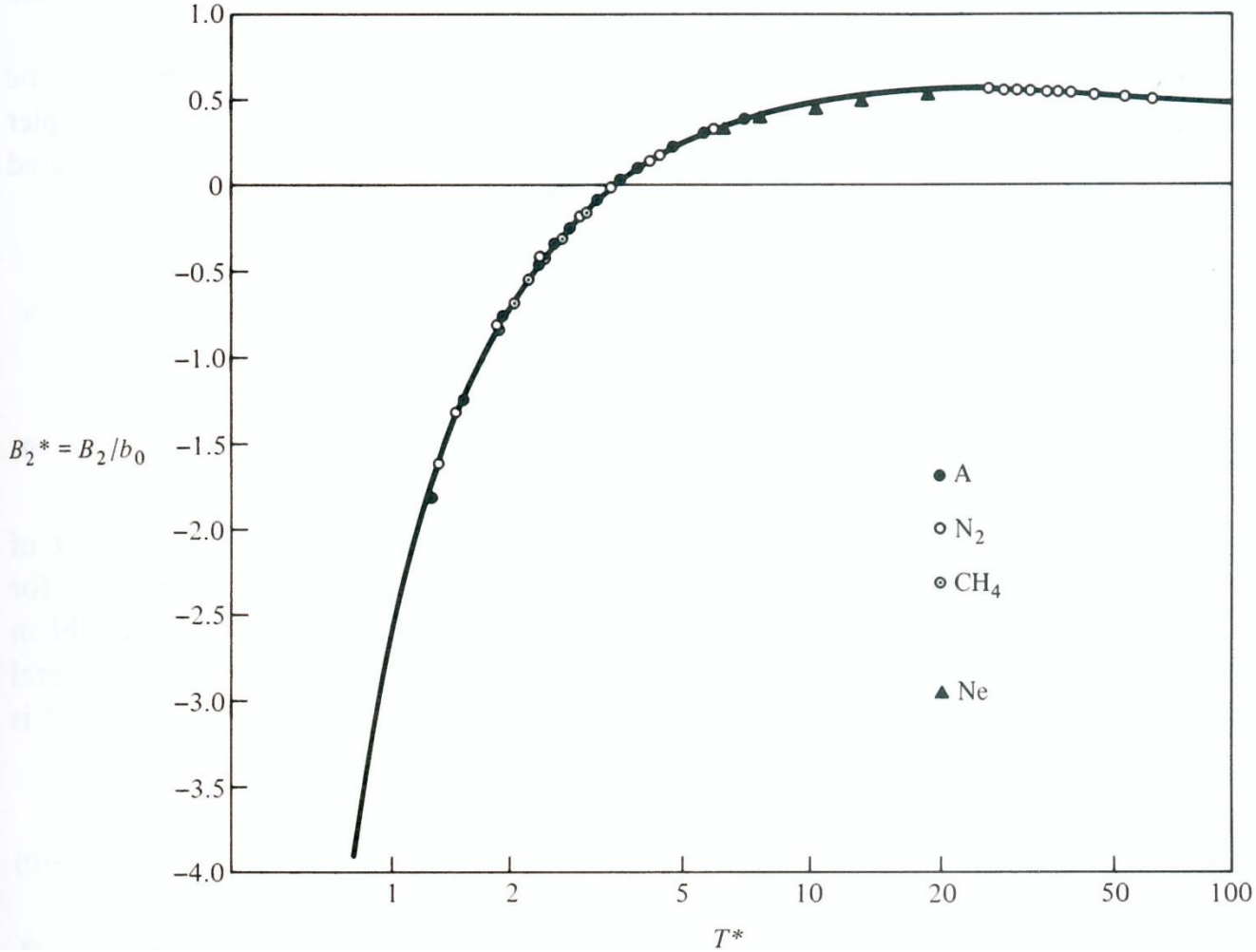
$$b_0=\frac{2}{3}\pi\sigma^3$$



$$B_2(T) = -\frac{1}{2}\int_0^\infty \left[\exp\left\{ -\frac{4\varepsilon}{k_B T}\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right] \right\} - 1 \right] 4\pi r^2 dr$$

$$B_2^* = B_2 / b_0$$

$$B_2^*(T) = -3\int_0^\infty \left[\exp\left\{ -\frac{4}{T^*}\left(x^{-12} - x^{-6} \right) \right\} - 1 \right] x^2 dx, \; x = r/\sigma$$

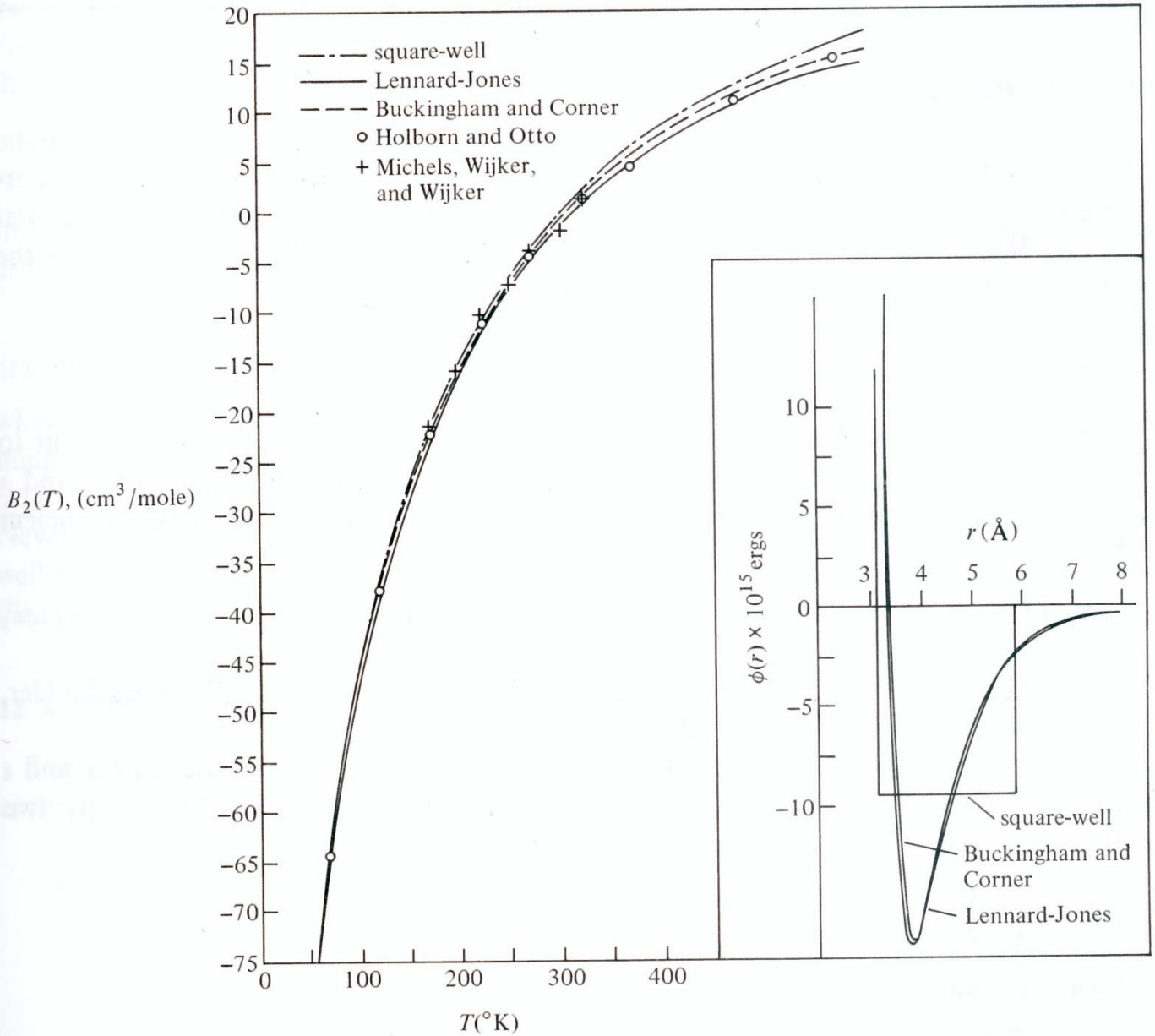


$$u(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$$

$$T^* = k_B T/\varepsilon$$

$$b_0 = 2\pi\sigma^3/3 = 4V$$

Zależność zredukowanego drugiego współczynnika wirialnego od temperatury zredukowanej. Linia ciągła: wynik obliczeń dla potencjału 6-12; punkty: dane dla różnych substancji (J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, *Molecular theory of gases and liquids*, New York, Wiley, 1954).



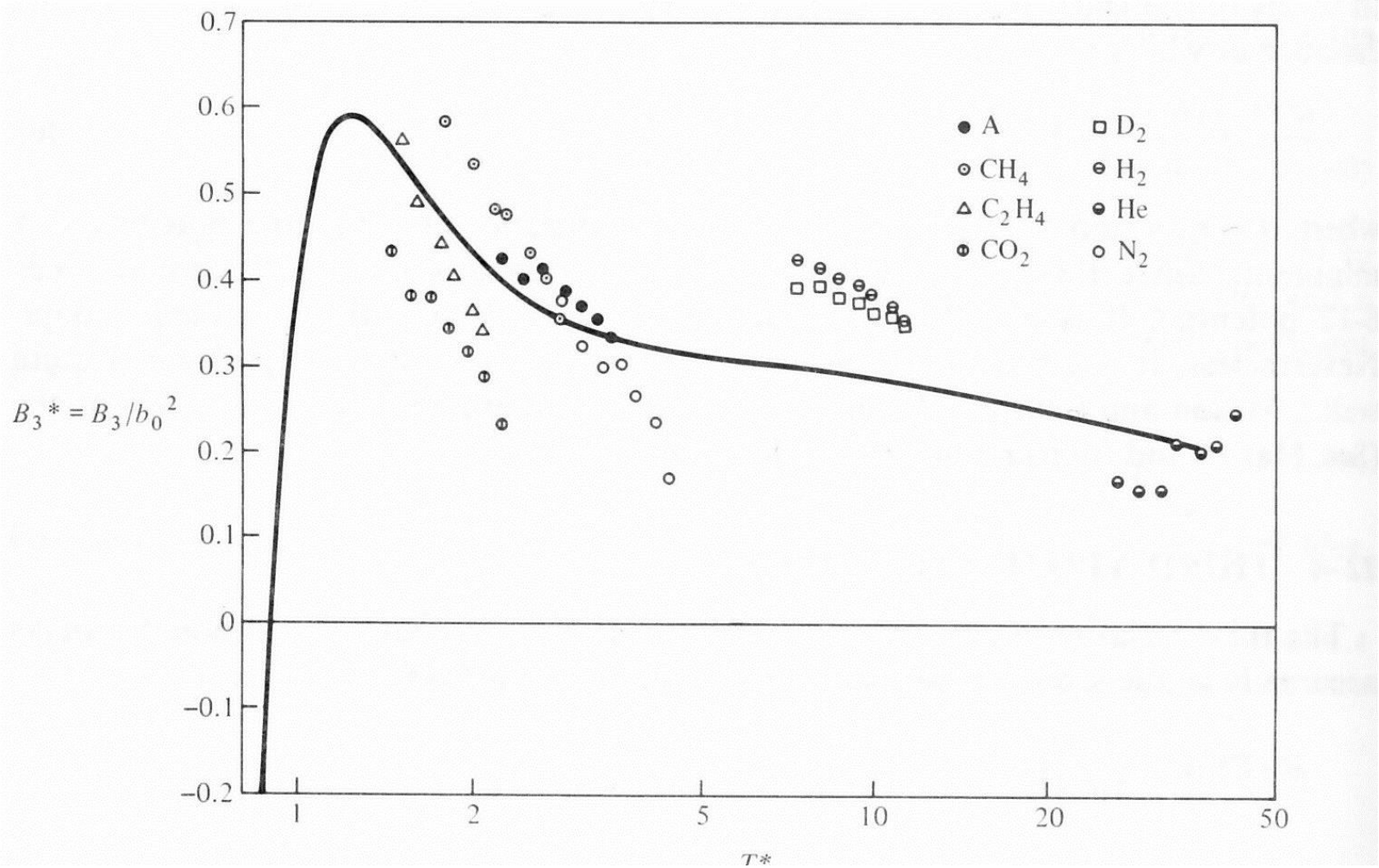
Wyniki obliczeń zależności drugiego współczynnika wirialnego od temperatury dla różnych potencjałów.

Parametry potencjałów wyznaczone na podstawie drugich współczynników wirialnych

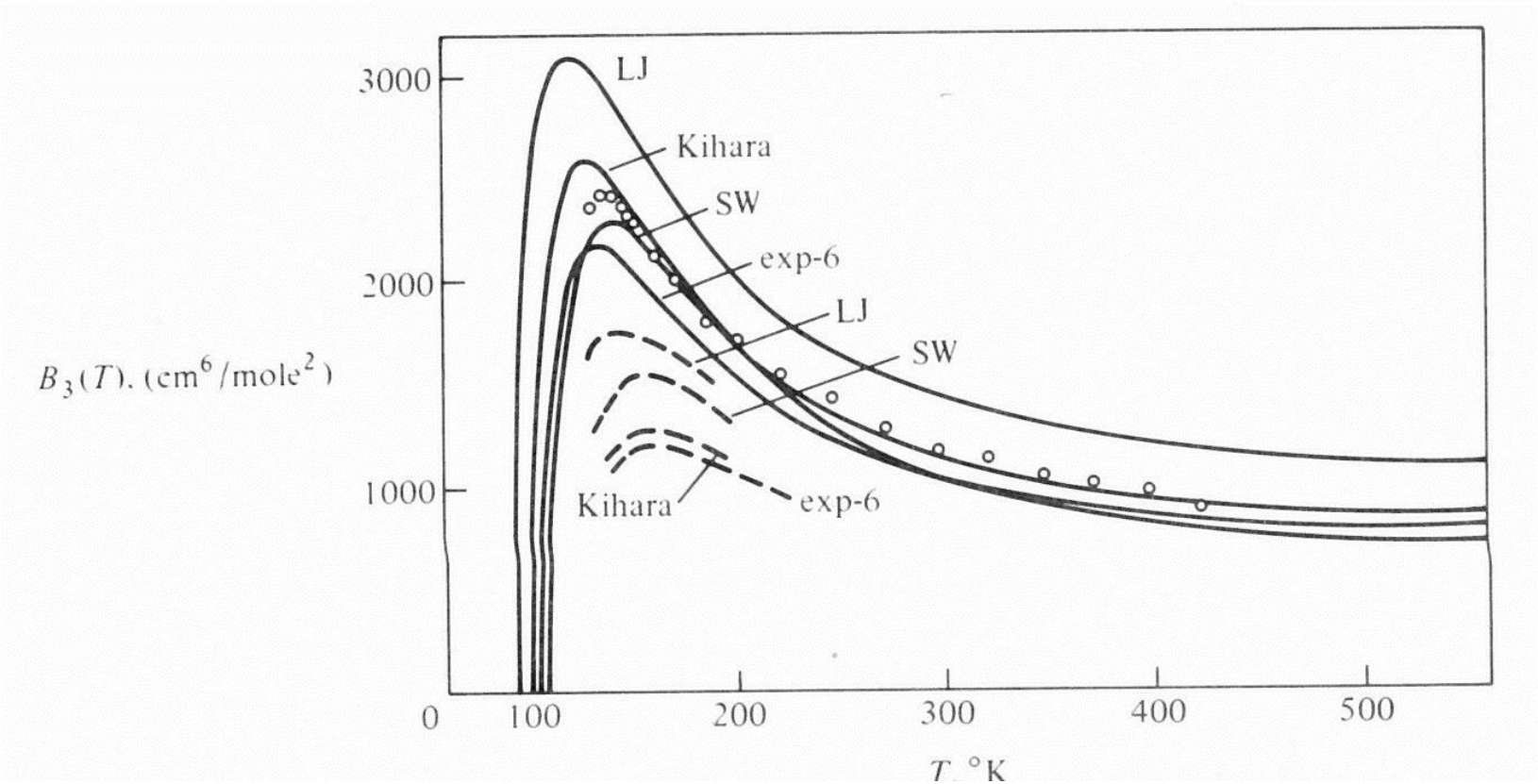
Table 12–3. **Potential parameters determined from second virial coefficient data**

substance	potential	λ	σ(Å)	ε/k(°K)
argon	sw	1.70	3.067	93.3
	LJ		3.504	117.7
krypton	sw	1.68	3.278	136.5
	LJ		3.827	164.0
methane	sw	1.60	3.355	142.5
	LJ		3.783	148.9
xenon	sw	1.64	3.593	198.5
	LJ		4.099	222.3
tetrafluoromethane	sw	1.48	4.103	191.1
	LJ		4.744	151.5
neopentane	sw	1.45	5.422	382.6
	LJ		7.445	232.5
nitrogen	sw	1.58	3.277	95.2
	LJ		3.745	95.2
carbon dioxide	sw	1.44	3.571	283.6
	LJ		4.328	198.2
n-pentane	sw	1.36	4.668	612.3
	LJ		8.497	219.5
benzene	sw	1.38	4.830	620.4
	LJ		8.569	242.7

Source: A. E. Sherwood and J. M. Prausnitz, *J. Chem. Phys.*, **41**, p. 429, 1964.



Zredukowany trzeci współczynnik wirialny w funkcji temperatury zredukowanej. Linia ciągła odpowiada potencjałowi Lennarda-Jonesa z parametrami ε i σ wyznaczonymi z wartości doświadczalnych drugiego współczynnika wirialnego (R.H. Bird, E.L. Spotz, J.O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1395, 1950).



Zależność trzeciego współczynnika wirialnego argonu od temperatury: koła – dane doświadczalne; linie przerywane – obliczenia przy użyciu różnych potencjałów przy założeniu, że energia oddziaływania atomów argonu jest sumą wkładów dwuciałowych; linie ciągłe – obliczenia z uwzględnieniem efektów nieaddytywnych w energii oddziaływania (Sherwood i Prausnitz, *J. Chem. Phys.*, **41**, 429, 1964).

Funkcje rozkładu i korelacji w cieczach

$$P^{(N)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_N)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\ldots d\mathbf{r}_N = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta U(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\ldots d\mathbf{r}_N$$

$$P^{(n)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_n) = \frac{1}{Z_N}\int\cdots\int e^{-\beta U(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_{n+1} d\mathbf{r}_{n+2}\ldots d\mathbf{r}_N$$

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_n)$$

$$\frac{1}{V}\int \rho^{(1)}(r_1)dr_1 = \frac{N}{V} = \rho$$

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_n) = \rho^n g^{(n)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_n)$$

$$g^{(n)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_n) = \frac{V^n N!}{N^n (N-n)!}\frac{\int\cdots\int e^{-\beta U(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_{n+1} d\mathbf{r}_{n+2}\ldots d\mathbf{r}_N}{Z_N}$$

$$= V^n\left(1+O\left(N^{-1}\right)\right)\frac{\int\cdots\int e^{-\beta U(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_{n+1} d\mathbf{r}_{n+2}\ldots d\mathbf{r}_N}{Z_N}$$

Największe znaczenie ma $g^{(2)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$; jeżeli energia oddziaływań międzyatomowych jest zależna tylko od odległości można rozważać $g^{(2)}(r_{12})$ zwaną także $g(r_{12})$. Wielkość

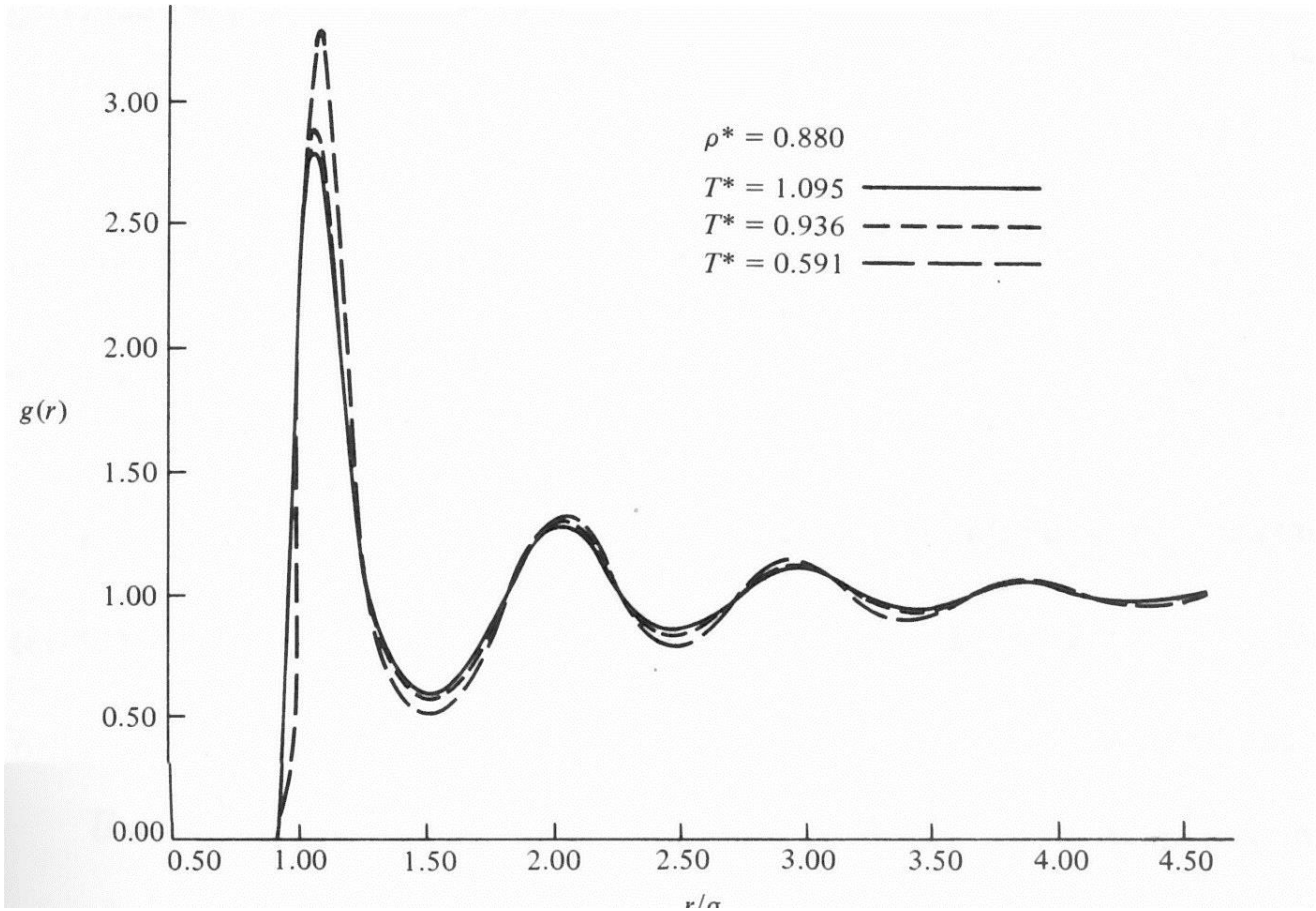
$$W(r_{12})=-k_B T \ln g(r_{12})$$

nazywamy natomiast potencjałem średniej siły.

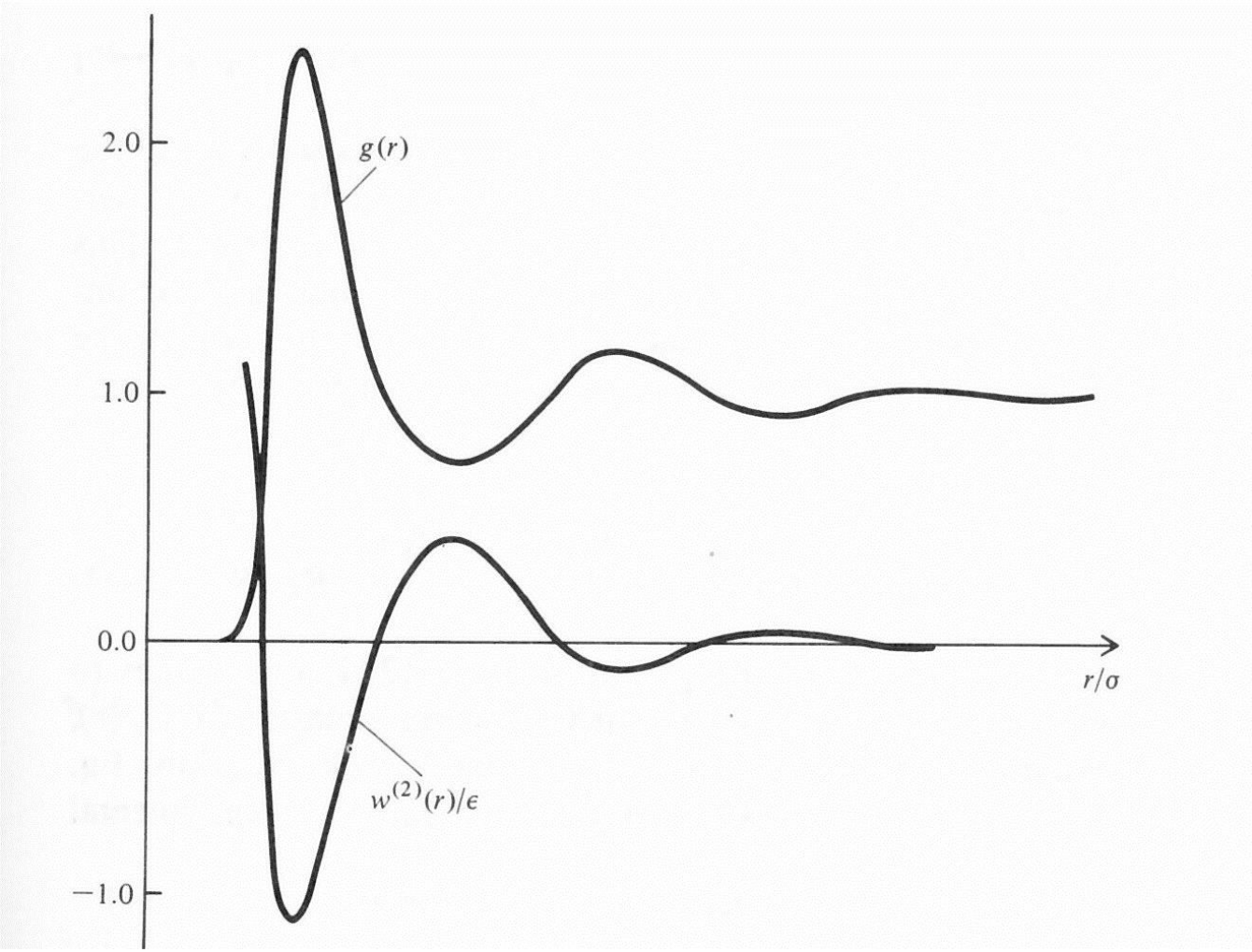
Funkcję korelacji $g(r_{12})$ można wyznaczyć metodą rozpraszania neutronów przez ciecz.

$$P(\theta) \propto \sum_i \sum_j \frac{\sin(s r_{ij})}{s} = \int_0^\infty 4\pi r^2 g(r) \frac{\sin(sr)}{sr}$$

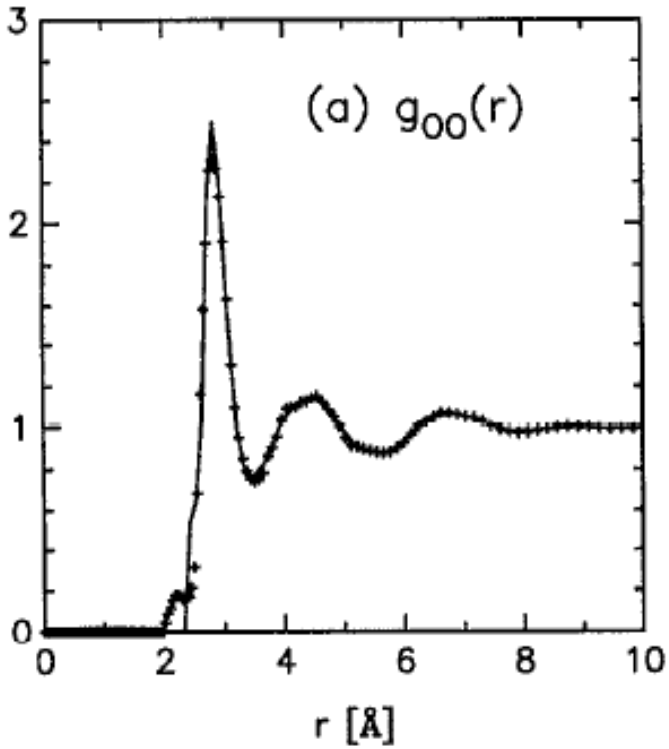
$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\frac{\theta}{2}$$



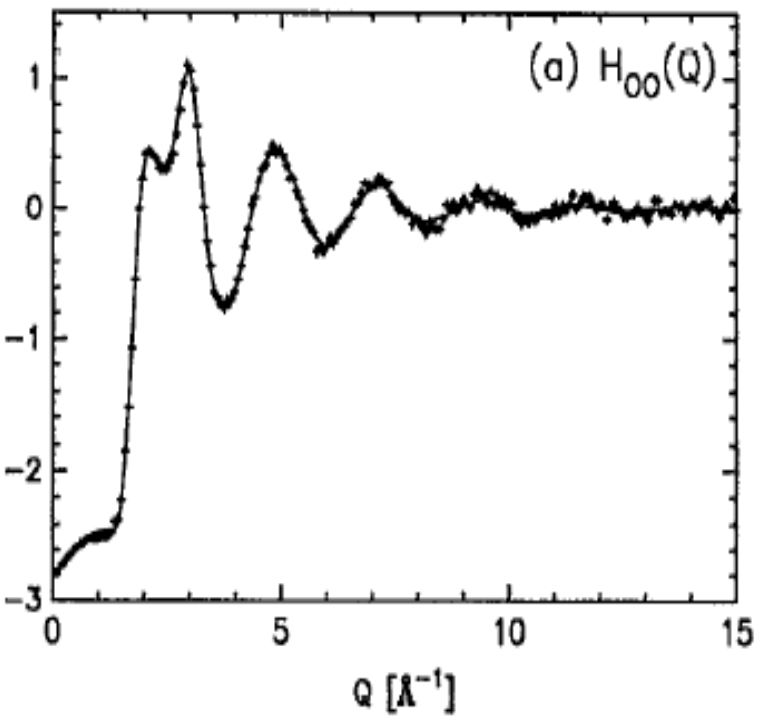
Radialna funkcja korelacji cieczy złożonej z atomów oddziałujących potencjałem Lennarda-Jonesa (6-12) wyznaczona na podstawie symulacji dynamiki molekularnej. $T^*=k_BT/\varepsilon$, $\rho=\sigma^3\rho$



Porównanie radialnej funkcji korelacji oraz potencjału średniej siły



Radialna funkcja korelacji atomów tlenu cząsteczek wody w ciekłej wodzie w temperaturze 25°C. Dane z J.K. Soper, J. Chem. Phys., **101**, 6888-6901, (1994)



Wykres czynnika strukturalnego H(Q) odpowiadającego radialnej funkcji korelacji atomów tlenu w ciekłej wodzie otrzymanego metodą neutronograficzną w temperaturze 25°C. Dane z J.K. Soper, J. Chem. Phys., **101**, 6888-6901, (1994)

Związek funkcji termodynamicznych z funkcją korelacji

$$\frac{E}{Nk_BT} = \frac{3}{2} + \frac{\rho}{2k_BT}\int_0^\infty u(r)g(r,\rho,T)dr$$

$$\frac{p}{k_BT} = \rho - \frac{\rho^2}{6k_BT}\int_0^\infty ru'(r)g(r)4\pi r^2$$

$$\frac{\mu}{k_BT} = \ln\rho\Lambda^3 + \frac{\rho}{k_BT}\int_0^1 u(r)g(r;\xi)4\pi r^2 d\xi$$